

DOCKET NO.: 221111US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Sylvain DEUTSCH, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/02841

INTERNATIONAL FILING DATE: October 12, 2000

FOR: BORON-BASED CONFINEMENT MATRIX FOR THE STORAGE OR INCINERATION
OF LONG-LIFE RADIOACTIVE ELEMENTS**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:**COUNTRY**

France

APPLICATION NO

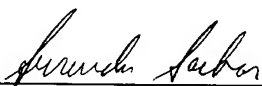
99 12766

DAY/MONTH/YEAR

13 October 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/FR00/02841. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



T/FR00/02841

REC'D 03 NOV 2000

WIPO

PCT

10-089099

BREVET D'INVENTION

#2

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 SEP. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **13 OCT 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9912766**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **13 OCT 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale
☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent **7068 du 12.06.98** références du correspondant **B 13403.3/MDT** téléphone **0153839400**
certificat d'utilité n° **BD 1278** date

Établissement du rapport de recherche ☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

MATRICE DE CONFINEMENT A BASE DE BORE POUR LE STOCKAGE OU L'INCINERATION D'ELEMENTS RADIOACTIFS A VIE LONGUE.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement public de caractère scientifique,
technique et industriel

Forme juridique

Nationalité (s) **française**

Adresse (s) complète (s)

31-33, rue de la Fédération
75752 PARIS 15ème

Pays

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐ Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

M. DES TERMES
422-5/S002

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

B 13403.3/MDT

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

BSA 766

TITRE DE L'INVENTION :

MATRICE DE CONFINEMENT A BASE DE BORE POUR LE STOCKAGE
OU L'INCINERATION D'ELEMENTS RADIOACTIFS A VIE LONGUE.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

M. DES TERMES
c/o BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Sylvain DEUTSCH

3 rue Léon Brabant
60270 GOUVIEUX

Philippe BRY

12 Sentier de la Godichale
91120 PALAISEAU

Dominique GOSSET

21 rue Ferdinand Jamin
92340 BOURG LA REINE

David SIMEONE

Résidence du Bourg Neuf
25 rue de l'Eglise
92160 ANTONY

FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PARIS LE 13 OCTOBRE 1999

M. Des Termes
M. DES TERMES
422-5/S002

MATRICE DE CONFINEMENT A BASE DE BORE POUR LE STOCKAGE
OU L'INCINERATION D'ELEMENTS RADIOACTIFS A VIE LONGUE.

DESCRIPTION

Domaine technique

5 La présente invention concerne une matrice
de confinement pour le stockage de déchets radioactifs,
constitué par des éléments radioactifs à vie longue
tels que les produits de fission à vie longue et les
actinides. Elle concerne également l'incinération de
10 tels éléments, en particulier les actinides.

Dans les installations de retraitement de
combustibles nucléaires usés, il reste en fin de
traitement quelques éléments actinides à vie longue et
des produits de fission à vie longue qui doivent être
15 conditionnés en vue d'un stockage à long terme dans des
matrices très résistantes.

Les matériaux utilisables comme matrice
doivent présenter des caractéristiques de stabilité
chimique, de stabilité aux rayonnements et de stabilité
20 à la température très élevées pour isoler les éléments
radioactifs de l'environnement et les maintenir dans
cet état isolé pendant des durées très longues en
raison de leur période radioactive.

Dans le cas des actinides, on peut aussi
25 assurer le traitement de ces déchets radioactifs par
transmutation dans des réacteurs nucléaires, cette
opération étant dénommée ici « incinération ». Il

convient donc de les inclure dans des matrices susceptibles d'être soumises à l'irradiation.

Etat de la technique antérieure

Actuellement, la matrice retenue pour le
5 stockage à long terme de déchets radioactifs à vie longue est le verre, mais on recherche toujours de nouveaux matériaux présentant des caractéristiques encore meilleures pour ce conditionnement.

A la suite de recherches récentes, on a
10 proposé de conditionner ces déchets dans des matrices apatitiques, comme il est décrit dans WO95/02886 [1]. Des recherches ont été poursuivies pour trouver d'autres matériaux susceptibles d'être utilisés comme matrice de confinement ou d'incinération des éléments
15 radioactifs à vie longue tels que les produits de fission à vie longue comme Cs, Sr, Tc, ..., etc, et les actinides.

Parmi les matériaux envisageables, les matériaux à base de bore pourraient être intéressants
20 car le bore est un élément absorbant ou modérateur de neutrons. Jusqu'à présent on a utilisé un seul borure tel que le carbure de bore comme absorbant dans les barres de commande de réacteurs nucléaires à neutrons rapides et de réacteurs à eau pressurisée, et comme
25 modérateur pour des cibles d'incinération. On a ainsi pu constater que ce matériau présente une grande stabilité sous irradiation en raison de sa structure cristalline particulière. En revanche, il est sujet à une corrosion accélérée en milieu aqueux, ce qui le
30 rend impropre à une utilisation comme matrice de

confinement dans le cas d'un stockage de longue durée dans des formations géologiques en raison de la présence possible d'eau.

Exposé de l'invention

5 La présente invention a précisément pour objet l'utilisation de B_4C et d'autres composés de bore comme matrice de confinement pour le stockage de longue durée ou l'incinération d'éléments radioactifs à vie longue.

10 Selon l'invention, la matrice de confinement pour le stockage ou l'incinération d'au moins un élément radioactif à vie longue, comprend au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s) élément(s) radioactif(s) à
15 vie longue.

 Ainsi, le composé de bore utilisé présente une structure cristalline analogue à celle du carbure de bore. Celle-ci est caractérisée par une maille rhomboédrique qui se compose, d'une part, d'une
20 armature constituée d'un réseau rigide de polyèdres de 12 atomes, appelés icosaèdres, qui confère une grande part des propriétés de ces composés et, d'autre part, d'un groupement de 2 ou 3 atomes situés dans les espaces vides, c'est-à-dire au centre du rhomboèdre.
25 Cette structure est particulièrement intéressante car les atomes situés dans les espaces vides peuvent être échangés pour y insérer des atomes d'éléments radioactifs tout en conservant les propriétés de stabilité sous rayonnement du carbure de bore B_4C .

Selon un premier mode de réalisation de la matrice de confinement de l'invention, le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue sont insérés dans le réseau cristallin du composé de bore. Ils peuvent ainsi être
5 inclus dans les espaces vides situés au centre des rhomboèdres.

Selon un second mode de réalisation de la matrice de l'invention, celle-ci est sous forme de matériau composite dans lequel le(s) élément(s)
10 radioactif(s) à vie longue sont dispersés sous forme d'oxyde, forme précurseur standard, dans le composé de bore de structure rhomboédrique.

Dans ce cas, le composé de bore peut être par exemple B_4C , B_3Si ou B_6O .

15 Dans ce second mode de réalisation, le composé de bore utilisé correspond à du carbure de bore dans lequel on a remplacé le carbone par d'autres éléments.

Ce remplacement permet d'obtenir la
20 résistance à la corrosion souhaitée en présence d'un milieu aqueux. En effet, le carbure de bore présente cette corrosion accélérée en raison de la formation sur sa surface d'une couche d'anhydride borique soluble en milieu aqueux et en présence de rayonnement. En
25 remplaçant le carbone par de l'oxygène ou du silicium, on évite la production de cet anhydride borique.

En effet, dans le cas de B_3Si il se forme un film de SiO_2 passivant et, dans le cas de B_6O , il ne peut y avoir d'oxydation complémentaire en B_2O_3 .

30 Ces matrices de l'invention présentent de plus une grande réfractarité car elles ont des points

de fusion très élevés, d'au moins 1800°C, une bonne stabilité sous irradiation, une bonne inertie en milieu aqueux et la possibilité d'incorporer dans cette structure un large spectre d'éléments.

5 On a aussi constaté que dans le cas du composé de bore B_3Si , ce dernier se dégrade moins sous irradiation par des ions hélium que le composé B_4C .

 Selon l'invention, on peut adapter la composition du composé de bore à l'utilisation
10 souhaitée de la matrice de confinement. Ainsi, quand la matrice de confinement est destinée à l'incinération d'au moins un élément radioactif, il est intéressant d'utiliser un composé de bore, dans lequel le bore est enrichi en ^{11}B pour profiter des propriétés de
15 modérateur de neutrons de ^{11}B .

 Les matrices de confinement de l'invention peuvent être préparées par des procédés faisant appel aux techniques de la métallurgie des poudres.

 Aussi, l'invention a également pour objet
20 un procédé de préparation d'une matrice de confinement d'élément(s) radioactif(s) à vie longue comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans le réseau cristallin duquel sont insérés le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue,
25 qui consiste à mélanger une poudre dudit (desdits) élément(s) radioactif(s) ou de composé(s) de ce(s) élément(s) à une poudre de bore ou d'un précurseur de bore, puis à faire réagir à chaud le mélange de poudres à une température de 800 à 1500°C, et à fritter les
30 poudres obtenues.

Dans ce procédé, les opérations de réaction à chaud du mélange de poudres et de frittage des poudres obtenues peuvent être effectuées simultanément par frittage réactif du mélange de poudre à une
5 température de 1000 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

Dans ce procédé, le mélange de poudres peut comprendre de plus un ou plusieurs additifs choisis parmi les métaux, les catalyseurs, les oxydes
10 métalliques et tout adjuvant nécessaire pour former la matrice ou améliorer ses propriétés.

Les métaux peuvent être en particulier Mg, Ca, Zn. Ils servent soit de catalyseurs (par exemple magnésiothermie ou calciothermie), soit d'apport
15 d'oxygène (par exemple ZnO).

Lorsque le mélange de poudre comprend un catalyseur celui-ci peut être utilisé pour favoriser la formation du composé de bore de structure rhomboédrique souhaité.

20 Les oxydes métalliques utilisés sont généralement ajoutés également pour favoriser la formation du composé de bore souhaité. A titre d'exemple d'oxydes, on peut citer l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium.

25 Le précurseur de bore peut être choisi parmi les oxydes de bore tels que B_2O_3 , l'anhydride borique H_3BO_3 , les composés de bore et de silicium tels que B_3Si , les composés d'oxygène et de bore tels que B_6O et le carbure de bore B_4C .

30 Dans ce procédé, l'élément radioactif peut être sous forme de composé tel qu'un oxyde.

Avec ce procédé, on peut préparer un composé de bore du type B_3Si incluant dans son réseau cristallin au moins un élément radioactif, en utilisant comme mélange de poudres un mélange de poudres de bore, 5 de silicium et d'au moins un élément radioactif. Dans ce cas, on peut réaliser simultanément la réaction à chaud et le frittage en effectuant un frittage réactif à une température de 1300 à 1400°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

10 Dans le cas où le composé de bore réalisé est du type B_6O , incorporant dans son réseau le ou les éléments radioactifs, on peut partir d'un mélange de poudres constitué de poudre de bore, d'un oxyde métallique tel que ZnO , et d'au moins un élément 15 radioactif. Dans ce cas, on fait réagir tout d'abord les poudres à une température de 1000 à 1500°C sous flux de gaz inerte, puis on réalise le frittage à une température de 1200 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

20 Selon l'invention, on peut aussi préparer une matrice de confinement sous forme de matériau composite, comprenant un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans lequel est dispersé l'élément radioactif à vie longue par un procédé 25 comprenant :

- le mélange d'une poudre du composé de bore cristallin de structure rhomboédrique avec une poudre de l'élément radioactif ou d'un composé de cet élément choisi parmi les oxydes, et

- le frittage sous pression du mélange obtenu à une température de 1000 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

Dans ce dernier cas, le composé de bore peut être avantageusement B_3Si , B_6O ou B_4C .

Dans la matrice de confinement de l'invention, le ou les éléments radioactifs inclus peuvent représenter de 5 à 20% en masse du matériau.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exemple suivant, donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

Exposé détaillé d'un mode de réalisation

L'exemple qui suit illustre la préparation d'une matrice de confinement sous forme de matériau composite à base de B_4C .

Dans cet exemple, on utilise CeO_2 pour simuler PuO_2 dans la perspective de matrices d'incinération.

On mélange 12 g de poudre de B_4C avec 1,2 g de poudre de CeO_2 , les deux poudres ayant une granulométrie inférieure à 50 μm . On soumet ensuite le mélange homogène de poudres à un frittage sous charge uniaxiale à une température de 1800°C sous une pression de 30 MPa.

On obtient ainsi un matériau composite dans lequel 8% en masse de cérium sont dispersés dans du B_4C .

Référence citée

5

[1] : WO95/02886.

REVENDICATIONS

1. Matrice de confinement pour le stockage
ou l'incinération d'au moins un élément radioactif à
5 vie longue, comprenant au moins un composé de bore
cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s)
élément(s) radioactif(s) à vie longue.

2. Matrice selon la revendication 1, dans
laquelle le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue
10 sont insérés dans le réseau cristallin du composé de
bore.

3. Matrice selon la revendication 1, sous
forme de matériau composite dans lequel le(s)
élément(s) radioactif(s) à vie longue sont dispersés
15 sous forme d'oxyde dans le composé de bore de structure
rhomboédrique.

4. Matrice selon la revendication 3, dans
laquelle le composé de bore est B_3Si .

5. Matrice selon la revendication 3, dans
20 laquelle le composé de bore est B_6O .

6. Matrice selon la revendication 3, dans
laquelle le composé de bore est B_4C .

7. Matrice de confinement selon l'une
quelconque des revendications 1 à 6 pour l'incinération
25 d'au moins un élément radioactif dans laquelle le bore
du composé de bore est enrichi en ^{11}B .

8. Procédé de préparation d'une matrice de
confinement d'élément(s) radioactif(s) à vie longue
comprenant au moins un composé de bore cristallin de
30 structure rhomboédrique dans le réseau cristallin
duquel sont insérés le(s) élément(s) radioactif(s) à

vie longue, qui consiste à mélanger une poudre dudit (desdits) élément(s) radioactif(s) ou de composé(s) de ce(s) élément(s) à une poudre de bore ou d'un précurseur de bore, puis à faire réagir à chaud le mélange de poudres à une température de 800 à 1500°C, et à fritter les poudres obtenues.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la réaction à chaud et le frittage du mélange de poudres sont effectués simultanément par frittage réactif à une température de 1000 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, dans lequel le mélange de poudres comprend de plus un ou plusieurs additifs choisis parmi les métaux, les catalyseurs et les oxydes métalliques et les adjuvants nécessaires pour former la matrice ou améliorer ses propriétés.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel le précurseur de bore est choisi parmi B_2O_3 , H_3BO_3 , B_3Si , B_6O et B_4C .

12. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les poudres du mélange sont des poudres de bore, de silicium et d'au moins un élément radioactif, et dans lequel on réalise le frittage réactif à une température de 1300 à 1400°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

13. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les poudres du mélange sont des poudres de bore, d'un oxyde métallique et d'au moins un élément radioactif et dans lequel on fait réagir tout d'abord les poudres à une température de 1000 à 1500°C, sous

flux de gaz inerte, puis on réalise le frittage à une température de 1200 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

14. Procédé de préparation d'une matrice de confinement sous forme de matériau composite comprenant un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans lequel est dispersé l'élément radioactif à vie longue, qui comprend :

- le mélange d'une poudre du composé de bore cristallin de structure rhomboédrique avec une poudre de l'élément radioactif ou d'un composé de cet élément choisi parmi les oxydes, et

- le frittage sous pression du mélange obtenu à une température de 1000 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé de bore est B_4C , B_6O ou B_3Si .